

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11067166 A

(43) Date of publication of application: 09 . 03 . 99

(51) Int. Cl

H01M 2/02
B32B 15/08

(21) Application number: 09227117

(71) Applicant: SHOWA ALUM CORP

(22) Date of filing: 08 . 08 . 97

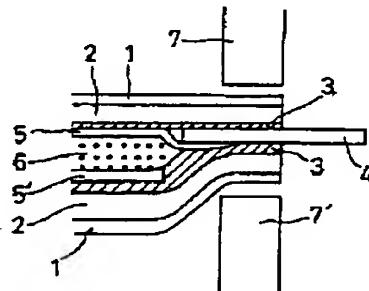
(72) Inventor:
TANAKA KATSUMI
SAKAGUCHI MASASHI
MINAMITANI KOJI
MIYANO KOJI
MIYAJIMA YOSHIMICHI

(54) ENVELOPE MATERIAL FOR POLYMER BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material having superior adhesiveness to with respect to metals, high-temperature heat sealing property and electrolyte resistance, and to reduce the cost lower than the heat laminate method by using compound aluminum foil having structure of aluminum/maleic PP or aluminum/heat lamination polypropylene/maleic PP.

SOLUTION: A lithium ion secondary battery including solid electrolyte 6 is coated with an outer film 1, aluminum foil 2 and maleic PP 3 in this order from the outside, and formed of negative electrodes 5, 5' pinching the solid electrolyte 6 and connected to a positive electrode terminal 4, and the end thereof is sealed by a heat seal upper die 7 and a lower die 7'. Since this seal part is formed of a compound aluminum foil including maleic PP, the deterioration of the high-temperature heat sealing property, electrolyte resistance, adhering strength of the seal part, and strength of adhesion due to change in the lapse of time is prevented, and a battery can be safely used for a long time.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67166

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 2/02
B 32 B 15/08

識別記号

F I

H 01 M 2/02
B 32 B 15/08

K
F

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-227117

(22)出願日 平成9年(1997)8月8日

(71)出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社
大阪府堺市海山町6丁224番地

(72)発明者 田中 克美
大阪府堺市海山町6丁224番地昭和アルミニウム株式会社内

(72)発明者 坂口 雅司
大阪府堺市海山町6丁224番地昭和アルミニウム株式会社内

(72)発明者 南谷 広治
大阪府堺市海山町6丁224番地昭和アルミニウム株式会社内

(74)代理人 弁理士 菊地 精一

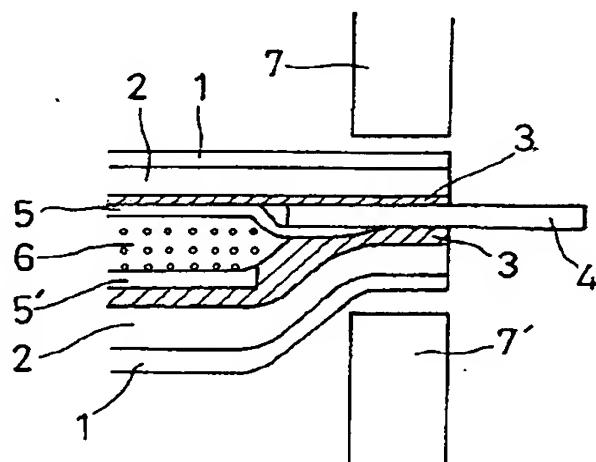
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー電池用包材

(57)【要約】

【課題】 金属との接着性、高温ヒートシール性及び対電解液耐性に優れ、かつヒートラミネートよりもコストが安い、複合アルミニウム箔からなるヒートシールタイプポリマー電池用包材及びその包材を使用したリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】 アルミニウム/マレイン化PPまたはアルミニウム/ヒートラミネーションポリプロピレン/マレイン化PPとなる構成を有する複合アルミニウム箔であるヒートシールタイプポリマー電池用包材及びそれを包材として使用したポリマー電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマー電池用包材が、アルミニウム/無水マレイン酸変性ポリプロピレン（以下本発明においては「マレイン化PP」という。）またはアルミニウム/ヒートラミネーションポリプロピレン/マレイン化PPとなる構成を有する複合アルミニウム箔であることを特徴とするヒートシールタイプポリマー電池用包材。

【請求項2】 前記複合アルミニウム箔の外装フィルムとして、アルミニウム箔面に厚さ10～50ミクロンの耐熱性二軸延伸フィルムをドライラミネートした請求項1記載のポリマー電池用包材。

【請求項3】 複合アルミニウム箔において、アルミニウム箔が厚さ20～300ミクロン、マレイン化PPのコーティング厚さが2～10g/m²（乾燥時）である請求項1記載のポリマー電池用包材。

【請求項4】 アルミニウム箔の調質が、H₁₈～0材であり、該アルミニウム箔がコーティングまたはラミネートの必要に応じ、脱脂あるいは下地処理が施されているアルミニウム箔である請求項1～2記載のポリマー電池用包材。

【請求項5】 アルミニウム/マレイン化PPまたはアルミニウム/ヒートラミネーションポリプロピレン/マレイン化PPとなる構成を有する複合アルミニウム箔を包材として用いたヒートシールタイプポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】 本発明は、電子部品、特に携帯電話、ノート型パソコンなどに使用されているリチウムイオン二次電池、特に固体電解質を用いたポリマー電池のケースとして密封性、高温ヒートシール性及び対電解液耐性に優れたポリマー電池用包材に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン二次電池は、ニッケル-水素電池などの従来の二次電池と比較して体積効率、重量効率が優れており、携帯電話、ノート型パソコンなどの分野の電源として広く採用されている。リチウムイオン二次電池の中で、導電性ポリマーなどの固体電解質を用いた電池はポリマー電池と呼ばれており、これまでのPC（プロピレンカーボネート）、DEC（ジエチレンカーボネート）、EC（エチレンカーボネート）などの非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池と比較して電池自体を薄くでき、電解液の漏れなどの危険も少なく安全性に優れているなどの特徴を有し、現在今後の発展が有望視されている電池である。

【0003】 ポリマー電池ケース（ポリマー電池用包材）のシール方法として、ヒートシールにより密封するタイプ（ヒートシールタイプ）と、金属接合により気密とするタイプ（金属ケース）の2種類あるが、端子の取り出しやすさ、シールの簡単さからヒートシールタイプが主流となりつつある。このヒートシールタイプの包材

（シーラント）としては次の条件を満足する必要がある。

①金属との接着性：端子（Ni、Al、Cu）との接着性に優れ、特に端子まわりの密封性が得られること。

②高温ヒートシール性：夏期に自動車内などに放置され、90℃前後の高温下になんでも密封性を保持できること。

③対電解液耐性：ポリマー電池の固体電解質といつても、電解質と少量の溶剤（PC、DEC、ECなど）を含有しており、これら電解液により包材の接着力が低下したり、包材が電解液に溶解し、電解液（固体電解質）を汚染し、性能の低下をしないこと。

【0004】 金属（端子）との接着性に優れるポリマー（シーラント）としてはアイオノマーがあるが、高温ヒートシール性の点で不適当であり、また電解液中にアイオノマー成分が溶出し、電解液に悪影響を与える恐れがある。ポリオレフィン系樹脂は、対電解液耐性においては優れており、特にポリプロピレンはポリマー電池の必要とする高温ヒートシール性の要件をほぼ満足するため、通常ポリプロピレンフィルムをヒートラミネートによりアルミニウム箔に貼り合わせた包材が用いられることが多いが、金属（端子）との接着性において問題があり、端子まわりの信頼性のある密封性を得ることが困難であった。また該方法は、ヒートラミネートであるためコストアップになっていた。したがって、金属との接着性、高温ヒートシール性及び対電解液耐性に優れ、かつヒートラミネートよりもコストが安いポリマー電池用包材の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、金属との接着性、高温ヒートシール性及び対電解液耐性に優れ、かつヒートラミネートよりもコストが安い、複合アルミニウム箔からなるヒートシールタイプポリマー電池用包材及びその包材を使用したリチウムイオン二次電池の開発を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、（1）ポリマー電池用包材が、アルミニウム/無水マレイン酸変性ポリプロピレン（以下本発明においては「マレイン化PP」という。）またはアルミニウム/ヒートラミネーションポリプロピレン/マレイン化PPとなる構成を有する複合アルミニウム箔であるヒートシールタイプポリマー電池用包材、（2）前記複合アルミニウム箔の外装フィルムとして、アルミニウム箔面に厚さ10～50ミクロンの耐熱性二軸延伸フィルムをドライラミネートした（1）記載のポリマー電池用包材、（3）複合アルミニウム箔において、アルミニウム箔が厚さ20～300ミクロン、マレイン化PPのコーティング厚さが2～10g/m²（乾燥時）である前記（1）記載のポリマー電池用包材、（4）アルミニウム箔の調質が、H₁₈

～O材であり、該アルミニウム箔がコーティングまたはラミネートの必要に応じ、脱脂あるいは下地処理が施されているアルミニウム箔である前記(1)または(2)記載のポリマー電池用包材、及び(5)アルミニウム／マレイン化PPまたはアルミニウム／ヒートラミネーションポリプロピレン／マレイン化PPとなる構成を有する複合アルミニウム箔を包材として用いたヒートシールタイプポリマー電池を開発することにより上記の目的を達成した。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリマー電池とは、導電性高分子を固体電解質として使用した薄型リチウムイオン二次電池を意味し、ポリマー電池用包材とはポリマー電池の中でも複合アルミニウム箔を電池ケースとし、ポリマー電池のケースのシールをヒートシールにより行うタイプの包材を意味する。ポリマー電池用包材に使用するアルミニウム箔としては、電池のサイズ、使用目的などにより変わるが、通常は厚さ20～300ミクロンの純アルミニウム系(1N30など)、アルミニウム-鉄系合金、アルミニウム-マンガン系合金(3003など)が使用される。前処理などを組み合わせることにより、調質としてはH₁₈～O材などの広い範囲のものを使用できる。以下、これらアルミニウム箔から本発明のポリマー電池用包材に使用する複合アルミニウム箔を製造する具体的な工程の一例を図1に示すが、これに限定される必要はない、ポリマー電池用包材がアルミニウム／マレイン化PPまたはアルミニウム／ヒートラミネーションポリプロピレン／マレイン化PPの構成を取れば良い。

【0008】一般的に、O材はそのままマレイン化PPをコーティングしてもよいが、調質がH₁₈～H₂₆のようにコーティングまたはラミネートするためには脱脂が必要な場合には、まず浸漬、スプレー処理、水洗、乾燥などのノンエッティングタイプアルカリ脱脂を行うか、アルカリと有機溶剤による処理(ロールコートし乾燥する。)ウェットプロセスによる脱脂を行い、密着性の向上あるいは耐薬品性の向上を目的とした下地処理としてエポキシ樹脂をロールコートするなどの処理を単独あるいは組み合わせて行うなどが必要となる。

【0009】本発明のポリマー電池用包材のための複合アルミニウム箔としては、アルミニウム箔として軟質のO材または上記のような前処理した硬質材をそのままマレイン化PPをコーティングするか、その前にポリプロピレンフィルムをヒートラミネートしてからマレイン化PPのコーティングをすることになる。ポリプロピレンフィルムのヒートラミネートに使用するポリプロピレンフィルムは、限定する必要はないが、フィルム厚さ20～100ミクロンの共重合ポリプロピレンを複合アルミニウム箔との接着面に用いた2層構造の共押出フィルムを使用することが有利である。この場合のヒートラミネ

ーションの条件としては、通常の条件で良いが、例えばアルミニウム箔を140～270℃、好ましくは150～230℃に予備加熱し、ニップロール圧1～10kgf、ライン速度30～100m/minで行うことによりラミネートすることができる。

【0010】金属(端子)との接着性が優れ、高温ヒートシール性、対電解液耐性を満足するものとして酸変性ポリプロピレン(マレイン化PP)がある。ヒートシール密封性を高めるために、前記アルミニウム箔に直接、またはアルミニウム箔にポリプロピレンをヒートラミネートしたポリプロピレン面にマレイン化PPをコーティングする。コーティング剤としては、通常分散タイプのコーティング剤を用いる。例えばトルエン中にマレイン化PP粒子(3～5ミクロン)を固形分濃度15～30重量%、コーティングし易さからは好ましくは17～25重量%くらいのディスページョンを用いることが良い。コーティング方法としては特に限定する必要はないが、グラビヤコート、ロールコートなどで行う。塗布量としては、乾燥時のマレイン化PPとして2～10g/m²、好ましくは3～7g/m²位を塗布する。乾燥の条件としては180～300℃、5～30秒程度で良い。

【0011】本発明のポリマー電池用包材としては、外面がアルミニウム箔とした上記の複合アルミニウム箔であっても使用可能はあるが、ポリマー電池用包材は通常薄い包材が用いられるため、耐突き刺し性を要求されることが多く、このためアルミニウム箔の外面に、延伸ナイロンフィルムまたは延伸ポリエチレンテレフタレート(いわゆるポリエステルフィルム、以下PETフィルムという。)などの厚さ10～50ミクロンの耐熱性二軸延伸フィルムをドライラミネートして用いる。ドライラミネートは、例えばウレタン系の接着剤を3～4g/m²を塗布し、通常の条件で処理したものを用いることができる。樹脂の種類、強度、厚みなどは目的に応じ、隨時変更してもよい。

【0012】上記のようにして得られたポリマー電池用包材に、正極及び負極の電極、固体電解質及び電極からの端子を内装し、端子を含めて包材をヒートシールする。ヒートシールの安定性を確保する目的で、マレイン化PP粒子にポリエチレン粒子をブレンドし、ヒートシール温度を低め(150～250℃)とすることも可能である。なお端子の厚さが40ミクロン程度であれば、上記の接着剤(マレイン化PP)を厚塗り(～20g/m²)し、密封性を高めることもできるが、端子の厚さが50ミクロン以上になると端子回りの密封性を確保するために、ポリプロピレンフィルム(厚さ20ミクロン以上)を複合アルミニウム箔のアルミニウム箔にラミネートしておき、このポリプロピレンフィルム上にマレイン化PP接着剤層をコーティングする方法が適している。該包材構成は、ヒートシール時にポリプロピレンフ

イルムが緩衝材の役割を果たし、端子の形状に沿って変形するためマレイン化PPが端子の周囲に完全に密着でき、端子回りの密封性を確保することができるものと考えられる。

【0013】具体的なポリマー電池包材のヒートシール部分の構成の1例を示せば図2に示すようなものになる。すなわち、固体電解質を含むリチウムイオン二次電池は、外側から外装フィルム1、アルミニウム箔2、マレイン化PP3の順に被覆され、その内部に固体電解質6を挟んで陽極端子4と接続した陽極（アルミニウム箔）5、負極（銅板）5'から構成されており、その端部はヒートシール上型7及び下型7'によりシールされるようになっている。本発明のシール部分はマレイン化PPを含んだ複合アルミニウム箔を使用しているため、高温ヒートシール性、対電解液耐性、シール部分の接着強度（密封強度）、接着の経時変化による強度の低下がなく長期間安全に使用できる。

【0014】

【実施例】

（実施例1～3、比較例）表1に示す4種類の複合アルミニウム箔の3方をヒートシールし、袋状のポリマー電池用包材を作成した。包材と端子の接着性に悪影響を与える可能性が大きいのは、固体電解質と混練するあるいは混合する有機溶剤（PC、EC、DECなど）と考えられるので、開口部より電解液（PC+DEC）を含有させた脱脂綿を挿入した後、広幅（20mm幅）の端子を含めてヒートシールした。このものを40℃の温度に3ヶ月保存した後、端子回りの密封性とヒートシール強度の経時変化（対電解液耐性）の評価を行った。この結果、端子回りの密封性については、実施例のすべてが保存テストの前後において変化はなかったが、比較例のみ保存テスト後において、漏れが生じていた。また対電解液耐性はいずれの包材においても合格していた。結果を表1に示す。

【0015】

【表1】

実施例	上段：包材構成 下段：ヒートシール条件	端子		包材／端子 剥離強度 [kg/15mm]		パク圧 [kg/cm ²]	
		金属	サイズ	初期	40°C × 3ヶ月	初期	40°C × 3ヶ月
1	ON(10 μm)/Al(40 μm)/マレイン化PP(4g/m ²) 190 °C × 2kg/cm ² × 1sec	Al	20 μmt × 20mmw	2. 4	2. 3	1. 0	1. 0
2	ON(20 μm)/Al(40 μm)/ヒートラミ・PP(20 μm)/ マレイン化PP (4g/m ²) 210 °C × 2.5kg/cm ² × 1sec	Ni	50 μmt × 20mmw	2. 5	2. 5	0. 9	0. 9
3	PET(15 μm)/Al(50 μm)/ヒートラミ・PP(40 μm) / マレイン化PP (6g/m ²) 230 °C × 3kg/cm ² × 1sec	Ni	100 μmt × 20mmw	2. 6	2. 5	0. 9	0. 9
比 較 例	ON(10 μm)/Al(40 μm)/ フライミ・PP(20 μm) 210 °C × 2.5kg/cm ² × 1sec	Ni	50 μmt × 20mmw	1. 3	0. 1	0. 7	0. 1

【0016】 [試験方法]

- 1) 端子回りの密封性テスト：ヒートシールしたサンプルを水中に入れ、注射針より徐々に空気をサンプル内に注入し、空気漏れが生じた時のゲージ圧を測定し、保存の前後において変化しているか否かで確認した。
- 2) ヒートシール強度：食品衛生法、熱封かん強度試験方法に従って、端子ヒートシール部分を15mm幅に切断し、包材／端子間の剥離強度を引張試験機で測定した。

【0017】

【発明の効果】本発明は、アルミニウム／マレイン化PPまたはアルミニウム／ヒートラミネーションポリプロピレン／マレイン化PPとなる構成を有する複合アルミニウム箔をポリマー電池用包材として用いることにより、端子部分の金属との接着性を大幅に向上させ密封性を確実にし、また高温ヒートシール性を高めることにより使用の条件を拡大し、かつ固体電解質に対する電解液

耐性（主として固体電解質中の有機溶剤と思われる。）を高めることに成功した。この結果、固体電解質を用いたリチウム二次電池用包材、特にポリマー電池用包材として極めて優れたものであり、またこの包材は電解液に接してもこれに対する悪影響がなく、電池のシールもヒートシール法により効率よく行うことが可能であり、40 生産性の高いポリマー電池用包材である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリマー電池用包材の製造工程の1例。

【図2】本発明のポリマー電池用包材を使用したポリマー電池のヒートシール部の断面図。

【符号の説明】

- 1 外装フィルム
- 2 アルミニウム箔
- 3 マレイン化PP
- 4 端子

9

5 極板 (+: A1)

5' 極板 (-: Cu)

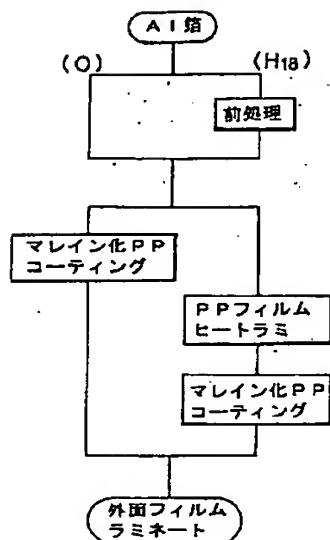
6 固体電解質

10

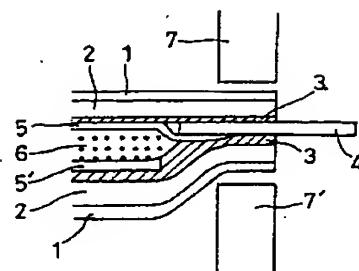
7 ヒートシール上型

7' ヒートシール下型

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 宮野 幸治

大阪府堺市海山町6丁224番地昭和アルミニウム株式会社内

(72) 発明者 宮島 美道

大阪府堺市海山町6丁224番地昭和アルミニウム株式会社内